1846

Lepetit



ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS.

UNIVERSITÉ DE FRANCE. ACADÉMIE DE PARIS.

ÉTUDE DE L'ARSENIC

sous le point de vue

CHIMIQUE ET TOXICOLOGIQUE.

THÈSE

SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

LE 4 AOUT 1846,

Par L. LEPETIT,

DE TILLY-SUR-SEULLES, DÉPARTEMENT DU CALVADOS,

Pharmacien de l'École spéciale de Paris,

Interne lauréat des hôpitaux civils de Paris (*premier prix médaille*), essayeur des monnaies (reçu à Paris), membre titulaire de la Société d'Émulation pour les sciences pharmaceutiques.





PARIS,

POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE DU CROISSANT MONTMARTRE, 12.

1846

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. ORFILA.
RICHARD.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. BUSSY, Directeur.
GUIBOURT, Secrétaire, Agent comptable.
LECANU, Professeur titulaire.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY.	Chimie
GAULTIER DE CLAUBRY.	Chimie
LECANU.	Pharmacie.
CHEVALLIER.	Pharmacie.
GUIBOURT.	Histoire naturelle.
GUILBERT.	Histoire naturelle.
GUIART.	Botanique.
CAVENTOU.	Toxicologie.
SOUBEIRAN.	Physique.

AGRÉGÉS.

MM. BOUDET.
CHATIN.
GOBLEY.
BUIGNET.
HENRY.

NOTA. *L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A M. PELOUZE,

MEMBRE DE L'INSTITUT, PROFESSEUR AU COLLÉGE DE FRANCE, ETC.

Témoignage de Reconnaissance.

L. LEPETIT.

A M. SOUBEIRAN,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE DE PHARMACIE, PHARMACIEN EN CHEF DES HÔPITAUX CIVILS DE PARIS, ETC.

Souvenir de sa bienveillance.

L. LEPETIT.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE.

Sentiment d'affection.

Je prie MM. Ramel, pharmacien, Quevenne, pharmacien en chef de l'hôpital de la Charité, de recevoir l'expression de ma vive gratitude pour l'amitié qu'ils m'ont toujours prodiguée.

Je remercie mes chefs de service, MM. Fouquier, médecin du roi, professeur à l'Ecole de Médecine, etc.; Gerdy, professeur à l'Ecole de Médecine, etc.; Hardy, médecin à l'hôpital de l'Ourcine, etc., de leurs bontés pour moi.

A. LEPETIT.

J'ai pensé qu'au lieu d'exposer seulement le résultat de mes expériences, on accueillerait avec plus de plaisir un travail où se trouveraient groupées les principales propriétés de l'arsenic. J'ai fait tous mes efforts pour ne rien omettre d'intéressant; cependant au milieu de tous les travaux faits sur ce métalloïde j'ai été souvent obligé d'être très concis, et de sacrifier à des procédés de la plus grande importance des méthodes qui mériteraient toute l'attention des chimistes, si tout ce qui regarde ce corps n'avait pas été perfectionné.

J'ai divisé cette thèse en deux parties; dans la première je parle des procédés chimiques; la seconde est consacrée à la toxicologie. Quoiqu'elles soient dépendantes l'une de l'autre, j'ai cru que je devais séparer leur étude; l'histoire en devient plus facile et plus claire.

ÉTUDE

DE L'ARSENIC.



PREMIÈRE PARTIE.

Si l'on cherche l'étymologie de l'arsenic, il faut remonter vers des idées qui se retrouvent non seulement dans la philosophie indienne, mais que partageaient encore les philosophes anciens, et sur lesquelles les disciples de l'art sacré fondèrent de grandes espérances. En effet, d'après eux, deux principes composent le monde, l'un mâle, l'autre femelle, ou bien l'un le principe actif, l'autre le principe passif. L'arsenic (αρσενικον mâle, ou principe actif) est le principe actif ou mâle du monde minéral des alchimistes ; en se combinant avec le cuivre, principe passif ou femelle, il donne naissance à un alliage ressemblant à l'argent, et que certains adeptes n'avaient pas de scrupule de vendre au vulgaire pour ce métal. Quoique les anciens parlent de l'arsenic, c'est toujours sur les sulfures naturels que roule son histoire; principalement sur la sandaraque, l'orpiment. Ainsi, d'après Pline, la sandaraque et l'arsenic sont la même matière ; la meilleure est celle d'une belle couleur d'or; la plus pâle est de qualité inférieure. Vitruve rapporte que l'orpiment est l'arsenic des Grecs. Dioscorides et quelques autres écrivains du commencement de l'ère chrétienne en parlent bien dans leurs écrits, mais c'est toujours la même substance qu'Aristote nommait σανδαρακη, et son disciple Théophraste αρρενικον, le réalgar de notre époque.

Pour Geber, c'est un élément des métaux, un composé d'une ma-

tière subtile et d'une nature analogue à celle du soufre ; il est fixé par les métaux, comme le soufre, et on le retire comme ce dernier de la calcination de leurs minerais. Roger Bacon l'envisage comme un des principaux esprits des métaux. Il donne le moyen de préparer l'arsenic blanc en sublimant de l'orpiment avec de la limaille de fer. Albert-le-Grand prépare l'arsenic métallique en faisant fondre une partie d'orpiment avec deux de savon. Basile Valentin est le premier qui fasse mention du danger d'empoisonnement auquel sont exposés les ouvriers travaillant à la préparation de l'acide arsénieux. Paracelse indique d'une manière précise les propriétés toxiques de l'acide arsénieux : « c'est un poison qui surpasse tous les autres poisons, etc. » Il est déjà employé en médecine dans le traitement de divers ulcères cancéreux ; il sert à tuer les rats. Tachenius fournit des détails d'autant plus précieux pour l'histoire de la toxicologie qu'il a éprouvé lui-même les effets de l'empoisonnement. Margraff donne un moyen de séparer l'arsenic de l'étain, et signale ses caractères : odeur d'aïl lorsqu'on le chauffe sur une lame de cuivre ; calciné avec du soufre, le sublimé blanc d'arsenic donne du réalgar. Schræder décrivit dans sa *Pharmacopée*, publiée en 1649, un procédé pour l'obtenir ; mais ce ne fut qu'en 1733, d'après l'examen de Brandt, qu'on reconnut sa nature particulière. Brouwal le premier, en se fondant principalement sur l'aspect extérieur, l'éclat et la densité de ce corps, le rangea parmi les métaux. Macquer en 1746, Monnet 1773, Bergman 1775, éclaircirent son histoire ; un travail remarquable de cette époque est celui de Schéelle : nous lui devons la découverte de l'hydrogène arsenié, et celle de ses principales propriétés. Proust, en 1798, remarquait que de la dissolution de l'étain arsenical dans l'acide hydrochlorique se dégageait un gaz inflammable très fétide, laissant déposer de l'arsenic métallique pendant sa combustion. Tromdorff, en faisant réagir sur du zinc arsenical de l'acide sulfurique étendu d'eau, obtenait le gaz arsenié ; il remarquait qu'en le forçant à parcourir un long tube, il abandonnait de l'arsenic métallique. Stromeyer, Gay-Lussac, Thénard, Davy étudièrent ce gaz ; et quoique Serullas, en 1821, établis-

sait que la médecine légale pouvait, en le brûlant, démontrer la présence de l'arsenic, il était réservé à Marsh l'honneur d'une découverte dont les toxicologistes se soient le plus occupés.

Tel que nous le connaissons aujourd'hui, l'arsenic est solide, gris d'acier, fragile; si on le brise, il offre une cassure brillante qui se ternit assez vite; sa texture est grenue, quelquefois écailleuse, insipide, mais acquiert par le frottement une odeur sensible; cristallise, d'après Mitscherlich en rhomboèdres; d'après M. Regnaut, sa chaleur spécifique est de 0,0814; d'après Dulong, 0,081. Sa pesanteur spécifique est de 5,959. Sous la pression atmosphérique, et à la température de 180° en vaisseaux clos, il se sublime lentement sans se fondre, et ses cristaux sont tétraédriques; pour le fondre, il faut le chauffer sous une pression plus considérable que celle de l'atmosphère. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, sa vapeur donne une odeur d'ail caractéristique. Le gaz de l'arsenic est incolore; son poids spécifique, d'après M. Dumas, est de 10,39. Longtemps rangé parmi les métaux, dans la quatrième section de M. Thénard, il se trouve par ses propriétés chimiques avec les métalloïdes, à côté du phosphore, de l'azote, de l'antimoine, groupe qui compose une famille dans la méthode naturel.

Si on veut le conserver brillant, on le place dans un flacon contenant un peu de chlorure de soude en dissolution.

Les principaux lieux dans lesquels se trouvent ses mines, sont : en France, à Sainte-Marie-aux-Mines; en Saxe, à Freyberg ; en Bohême, à Joachimstahal; en Angleterre, dans les mines de Cornouailles. Il se présente en petites masses baccilaires et fibreuses d'une surface mamelonnée, composées de couches concentriques, quelquefois granulaires, et se trouve dans les gîtes métallifères, principalement dans ceux du sulfure d'argent et d'oxide d'étain.

A la température ordinaire, l'oxigène et l'air sont sans action sur lui; lorsqu'ils sont humides, ils l'oxident; à une température élevée il s'enflamme dans l'oxigène, dégage beaucoup de calorique et de lumière bleuâtre, et donne naissance à de l'acide arsénieux, l'action

de l'air ne diffère que par sa moindre intensité. Il est insoluble dans l'eau, s'altère lorsqu'elle est aérée.

Ses combinaisons avec l'oxigène sont au nombre de trois : un sous-oxide et deux acides; l'existence de la première n'est généralement pas admise, elle ne remplit jamais le rôle de base; et si on la chauffe à l'abri du contact de l'air, on obtient de l'acide arsénieux et de l'arsenic métallique; même résultat lorsque l'acide sulfurique ou hydrochlorique faibles agissent sur elle; dissolution de l'acide arsénieux, dépôt d'arsenic. M. Berzelius la considère, lui, comme un composé défini, et Bonsdorff lui donne la composition :

Arsenic.	2 atomes.
Oxigène	1 *id.*

La seconde combinaison, l'acide arsénieux, se trouve toute formée dans le règne minéral; elle est connue dans le commerce sous le nom de mort-aux-rats, d'arsenic; elle est blanche, âpre, nauséabonde, fait saliver, inodore, légèrement styptique, d'un poids spécifique de 3,7386 étant transparente, et de 3,950 à l'état d'opacité. Placée sur une lame métallique, ou dans un creuset chauffé au rouge, elle se volatilise en répandant des vapeurs blanchâtres; mise sur un charbon ardent, elle est réduite, forme des vapeurs d'arsenic d'une odeur alliacée, repassant à l'état primitif par l'absorption de l'oxigène de l'air. En vase clos et à la température rouge, fond et se présente sous l'aspect d'un verre transparent d'une densité de 3,699, mais peu à peu redevient blanche et opaque au contact de l'air. La chaleur ne la décompose pas, la pile, la réduit; l'oxigène, l'air ne lui font rien éprouver, elle est soluble dans l'eau ; avec le soufre forme de l'acide sulfureux et un sulfure. Elle décompose la solution du chlore dans l'eau; il en est de même de celle de l'iode. Dans ce cas l'eau est décomposée; son hydrogène s'unit avec le chlore ou l'iode, son oxigène avec l'acide arsénieux, qui passe à l'état d'acide arsénique.

Elle offre certaines particularités que M. Guibourt nous a fait connaître, et que M. Henry Rose nous a expliquées.

En effet 100 parties d'eau

à 0+15 dissolvent	0,915 acide transparent.	
	1,255 acide opaque.	
à 0+100 . . .	9,683 du premier.	
	11,470 du second.	

Les deux solutions bouillantes laissent déposer :

à 15—0	1,784 du premier.
	2,899 du second.

Et tandis que la solution d'acide opaque rétablit la couleur bleue de tournesol rougi par un acide, l'autre la fait virer au rouge.

L'acide vitreux et l'acide opaque ont une composition parfaitement semblable. Si l'on renferme l'acide vitreux dans un flacon bien bouché, il devient opaque sans augmenter de poids; pour expliquer ce phénomène il faut admettre que l'état vitreux provient d'un arrangement moléculaire qui convient à l'acide arsénieux à une température élevée, tandis qu'à la température ordinaire il y a désagrégation, et que dans ce cas il prend lentement un état moléculaire plus convenable aux nouvelles conditions dans lesquelles il se trouve ; et comme la résistance est moindre à la surface, c'est par là que le changement commence à s'opérer; ce qui rend probable cette explication c'est que l'acide arsénieux affecte deux formes cristallines. La forme octaédrique et la forme prismatique, qui sont tout à fait incompatibles. On avait cru longtemps que l'acide opaque devait cet aspect à de l'eau enlevée à l'air, mais des expériences ont démontré qu'il n'en contenait que des traces, et Christison a trouvé que l'acide vitreux peut s'obtenir non altéré si on le conserve sous l'eau pure. La dimorphie de cet acide se rattache évidemment à ces deux états isomériques.

Lorsqu'après avoir saturé une dissolution d'acide arsénieux vitreux dans l'acide hydrochlorique, on la laisse cristalliser lentement, chaque cristal qui se forme produit un jet de lumière; on attribue ce phénomène à ce que l'acide vitreux ne changerait d'état moléculaire qu'au moment de la cristallisation.

Les huiles grasses, et principalement celle de ricin, l'acide arsénieux dissolvent sans altération. Il agit à la manière d'un acide faible, forme des sels; sa capacité de saturation est égale aux deux tiers de la quantité d'oxigène qu'il renferme ; quelquefois d'un tiers seulement. Il se dissout facilement dans les acides, mais ne forme avec eux aucun composé bien défini; cependant avec l'acide sulfurique anhydre il forme un composé susceptible de se sublimer en petits cristaux, mais que l'eau décompose immédiatement en prenant sa place. Avec l'acide tartrique le composé n'est pas détruit par l'eau, et M. Pelouze en le combinant au bitartrate de potasse a formé une espèce d'émétique très stable.

L'acide arsénieux s'obtient en grand pendant le grillage des minerais de cobalt, de nickel et de mispikel; à la faveur de l'oxigène de l'air il y a oxidation et des métaux et de l'arsénic; on profite de la volatilité de ce dernier pour le séparer. Le commerce le donne presque toujours pur; pour plus de sûreté on le réduit en poudre fine, on l'introduit dans un flacon contenant de l'ammoniaque caustique, après digestion pendant quelques heures à la température de 70 à 80°, avec le soin d'agiter souvent; on verse la dissolution limpide et chaude dans un autre flacon; par le refroidissement elle laisse déposer des cristaux octaédriques tout à fait purs.

Il sert à divers usages; il entre dans la fabrication du vert de Schéelle, dans la poudre escarotique du frère Côme; il sert dans la matière du verre, en se sublimant il agite la matière et hâte la vitrification. En médecine, il est employé dans les fièvres intermittentes, etc. En se combinant avec les bases, il donne naissance à des sels, qui sont eux-mêmes employés en thérapeutique. La liqueur de Fowler est un arsénite alcalin.

La troisième combinaison, l'acide arsénique, dont la découverte est due à Schéelle, ne se trouve pas à l'état isolé dans la nature ; il y forme quelques sels peu communs avec le nickel, l'oxide de cuivre, le cobalt et le fer. On l'obtient habituellement par la sur-oxidation de l'acide arsénieux, en le traitant par l'acide azotique, ou mieux par l'eau re-

gale. Un procédé plus facile encore est celui-ci, faire arriver tout à la fois sur de l'acide arsénieux renfermé dans un large tube ouvert à ses deux extrémités, d'un côté un filet d'eau, de l'autre du chlore; il se forme de l'acide hydrochlorique et de l'acide arsénique; de l'eau non décomposée dissout ce dernier, et par l'inclinaison donnée au tube coule dans un récipient convenable. Par l'évaporation de l'eau, on retire l'acide arsénique.

Cet acide est blanc, solide, très caustique, rougit fortement la teinture de tournesol; par l'action de la chaleur fond d'abord, puis se décompose, si elle va jusqu'au rouge, en oxigène et acide arsénieux. En absorbant une certaine quantité d'eau, se résout en liqueur, et lorsqu'on agit sur une quantité un peu grande, forme de gros cristaux plus déliquescents que le chlorure de calcium; sa solubilité dans l'eau est très grande; il la rend comme visqueuse lorsqu'elle en contient une certaine quantité; mais vient-on à le fondre, il ne se dissout plus que lentement et semble posséder des propriétés analogues à celles de l'acide paraphosphorique. L'acide sulfureux décompose sa dissolution dans l'eau, il y a formation et d'acide sulfurique et d'acide arsénieux, qui disparaît dans l'acide sulfurique surtout lorsque la chaleur favorise la réaction.

Les huiles grasses et particulièrement celles de ricin et de pavot le dissolvent, d'après Heimpel et Grundner.

Ses propriétés ont tant de similitude avec celles de l'acide phosphorique, lorsqu'on le combine aux bases, que de ces analogies Mitscherlich fut conduit à la doctrine si importante pour la théorie chimique de l'isomorphisme des corps de composition analogue.

Il forme des sels qui sont employés en médecine.

A ces quatre combinaisons, plus ou moins bien définies, semblerait s'en joindre une autre d'une oxidation inférieure, mais non encore isolée, je veux parler de ce corps intermédiaire entre l'oxide d'arsenic et l'arsenic, répandant cette odeur d'ail étrangère à ces deux corps. J'espère, dans un travail prochain, démontrer ses propriétés et lui donner une place précise dans l'histoire de l'arsenic.

L'hydrogène forme deux combinaisons avec l'arsenic. L'une se présente sous l'aspect d'un gaz incolore, nauséabond, d'une pesanteur spécifique de 2,695, permanent à la température ordinaire, mais se condensant à 40° en un liquide ressemblant à de l'éther, et reprenant sa forme gazeuse à peu de degrés au dessus. Excessivement vénéneux, tuant les animaux lorsqu'il entre pour 1/10 dans l'air qu'ils respirent, sans action sur tous les réactifs tirés du règne végétal; l'oxigène sec n'a d'action sur lui qu'à l'aide de la chaleur, et suivant la quantité, forme de l'eau seulement avec dépôt d'arsenic, ou de l'eau et de l'acide arsénieux ; dans tous les cas, il y a dégagement de calorique et de lumière. On peut se servir de l'eudiomètre pour ces expériences, qui réussissent également bien et sur l'eau et sur le mercure. Mêlé dans de certaines proportions, lors de l'inflammation, il y a détonation ; cependant si l'on employait 1 de gaz hydrogène arsenié et cinq de gaz oxigène, il n'y aurait pas de combustion. L'action de l'air, à l'intensité près, est la même; ainsi l'arsenic n'est presque jamais totalement brûlé. Conservé dans des vases secs et fermés, ce gaz ne subit aucune altération. L'eau exempte d'air en dissout 1/5 de son volume ; aérée, elle le décompose : dépôt d'arsenic sous forme d'une poudre noire considérée par Vogel comme renfermant une certaine quantité de sous-oxide.

Lorsque l'on fait sortir par un filet le gaz et que l'on tient un fragment de porcelaine vernie contre la flamme de manière à la diviser dans la moitié de sa longueur, l'arsenic se dépose sur la têt froid et l'hydrogène seul brûle. Plus la quantité d'hydrogène est grande et mieux l'arsenic se sépare. C'est là un des essais les plus sensibles pour constater la présence de l'arsenic.

Le soufre, le phosphore, l'étain, le potassium, le sodium, etc., chauffés dans ce gaz, se combinent avec l'arsenic et l'hydrogène se dégage, toutefois le soufre forme une certaine quantité d'acide sulfhydrique. Lorsque l'on fait passer ce gaz dans un tube incondescent, il se décompose en ses éléments, l'arsenic se dépose sur les parois froides et l'hydrogène se dégage ; quand on chauffe une certaine partie du

tube avec une lampe à l'esprit de vin, on décompose le gaz et on voit se former un peu au dessus de l'endroit chauffé un anneau d'arsenic. Mais un des corps qui a le plus d'action sur ce gaz est le chlore ; quand on fait arriver sur le mercure du chlore dans une cloche remplie de gaz arsenié, chaque bulle donne lieu à un inflammation subite, à de l'acide chlorhydrique et à un dépôt métallique qui apparaît sous forme de vapeurs brunes et épaisses. Lorsqu'au lieu de faire arriver le chlore on fait le contraire, chaque bulle produit une vive secousse, tellement qu'il y aurait danger à faire passer plusieurs bulles à la fois; dans ce cas, c'est du chlorure qui se produit.

L'iode, à l'intensité près, se conduirait de même. Les alcalis n'en dissolvent pas une quantité plus grande que l'eau pure. L'infusion de noix de Galle, le gaz sulfhydrique, les sulfures alcalins ne lui font rien éprouver. L'acide sulfurique précipite l'arsenic à la température ordinaire, il se produit de l'eau et de l'acide sulfureux, avec l'acide azotique, l'eau régale, le chlore, il y a décomposition d'après Stromeyer. Les acides phosphorique, chlorhydrique, acétique ne lui font rien éprouver. Il opère la réduction d'un assez grand nombre de dissolutions salines des trois dernières sections, d'après M. Soubeiran ; il ne peut décomposer les sels des métaux qui sont dissouts par les acides avec dégagement d'hydrogène. Il précipite les métaux nobles, réduit tous les sels et oxides métalliques qui ont peu d'affinité pour l'oxigène. Un réactif sensible pour reconnaître la présence de ce gaz est une dissolution de sulfate de cuivre, s'il contient de l'hydrogène libre, il n'est pas absorbé. Le sublimé corrosif dissout le décompose, tellement qu'à son aide on peut découvrir 1/10000 de ce composé dans un mélange gazeux. Aussitôt le contact, il se dépose une pellicule d'acide arsénieux mêlé de chlorure mercureux, que recouvre bientôt une couche métallique d'arsenic et de mercure. La réaction finie, il reste de l'hydrogène pur et l'arsenic transformé en acide arsénieux se trouve dissout, lorsque la quantité de sel mercuriel est assez suffisante, autrement on obtient un amalgame d'arsenic. H. Rose n'est pas d'accord avec M. Soubeiran et Stromeyer sur la composition du précipité qui se forme ;

tant qu'il y a du chlorure non décomposé, pour lui c'est un amalgame d'arsenic et de bichlorure de mercure.

Si l'on dirige le gaz hydrogène arsénié sur un oxide métallique incandescent, il le réduit et il se forme un arseniure; il offre même certaines particularités. Le point où l'oxide est frappé d'abord se combine avec l'arsenic avant qu'il s'en dépose plus loin; est-ce l'oxide de cuivre qui se trouve soumis à l'expérience? Le métal blanchit et la portion transformée en arseniure est facile à reconnaître. Les métaux réduits, chauffés au rouge dans ce gaz, se combinent également avec l'arsenic.

L'alcool, l'éther sont sans action sur l'hydrogène arsenié; les huiles grasses en condensent une petite portion; leur couleur se fonce et leur consistance augmente; parmi les huiles volatiles, l'essence de térébenthine agit d'une manière remarquable; elle devient laiteuse, épaisse, rougit le papier de tournesol et laisse déposer de petits cristaux blancs qui répandent l'odeur de l'arsenic et de l'huile lorsqu'on les met sur des charbons, sa composition est

	En centièmes.	équiv.	atomes.
Arsenic...	98 05	1	2.
Hydrog...	1 95	2	6.

Plusieurs méthodes ont été indiquées pour préparer ce composé. La seule qui soit sûre est celle de M. Soubeiran; d'après ce chimiste, il faut mêler du zinc granulé fin avec de l'arsenic pulvérisé dans une cornue en grès, puis la chauffer; en s'alliant les deux corps développent assez de chaleur pour que la masse entre en fusion. On brise la cornue, et après avoir réduit en poudre la masse, on l'arrose dans un appareil à gaz avec de l'acide sulfurique étendu de trois fois son poids d'eau, le gaz se dégage alors en abondance privé d'hydrogène libre. M. Thénard et Sérullas indiquent chacun un moyen de préparation; mais on n'obtient jamais, d'après leur procédé, de gaz exempt d'hydrogène libre.

On obtient encore ce gaz en faisant réagir sur du zinc de l'acide sulfurique dans une solution d'acide arsénieux, et c'est même sur

cette réaction que repose une des méthodes les plus sensibles pour découvrir des traces d'arsenic.

L'hydrogène arsénié solide est terne, sans odeur; chauffé dans le gaz oxigène, s'enflamme, brûle en donnant naissance à de l'eau et à de l'acide arsénieux; chauffé dans le gaz azote, on peut élever jusqu'au rouge brun la température sans qu'il se décompose; l'eau ne le dissout pas. On l'obtient, d'après H. Davy, lorsqu'on emploie pour la décomposition de l'eau par l'électricité, de l'arsenic comme conducteur négatif; d'après M. Soubeiran, contre l'opinion de M. Magnus, le produit n'est que de l'arsenic très divisé. D'après MM. Gay-Lussac et Thénard, on l'obtient en grande quantité lorsqu'on dissout de l'arseniure de potassium dans l'eau; on avait cru pouvoir l'obtenir en décomposant l'hydrogène arsénié gazeux par le chlore ou l'air atmosphérique; mais le précipité qui se forme dans ce cas est privé d'hydrogène. La composition de ce composé est, d'après M. Soubeiran, en équivalents

1 d'arsenic,
2 d'hydrogène.

Le soufre peut s'unir à l'arsenic en toutes proportions; mais on ne connaît que cinq combinaisons bien définies;

Le premier sulfure obtenu en faisant digérer du réalgar avec la potasse caustique est noir; il ressemble à l'oxide puce de plomb, se décompose par la distillation; à la température ordinaire l'air ne lui fait rien éprouver; mais vers 100 degrés, il s'enflamme; sa composition, en équivalents, est:

Soufre..... 6.
Arsenic.... 1.

Le deuxième sulfure, le réalgar, se trouve dans le règne minéral, en Saxe, en Bohème, à Kapnick en Transylvanie, s'obtient artificiellement en mêlant 1 équivalent d'arsenic avec 2 atomes de soufre, ou 2 équivalents d'acide arsénieux et 5 de soufre, et faisant fondre le mélange dans un vase distillatoire; ainsi obtenu il est dur, cassant et par sa belle couleur rouge est appelé rubis d'arsenic; en se combinant avec les sulfobases il donne naissance à des sels particuliers, il entre

dans la préparation du *feu indien blanc*, et sert dans les théâtres à produire des feux d'un grand éclat. On dit que les Chinois se purgent en avalant un liquide acide qu'ils laissent séjourner dans des vases faits de réalgar natif. Il ne faut pas le confondre avec le faux réalgar ou réalgar artificiel, jouissant de propriétés vénéneuses évidentes. Sa composition est :

Arsenic 1 équiv.
Soufre 2 »

Le troisième sulfure, l'orpiment, se rencontre également dans la nature, cristallisé en masses jaunes et flexibles; il se trouve dans les mêmes lieux que le réalgar, quoique certains naturalistes prétendent que ces deux sulfures ont une formation différente. Suivant eux l'orpiment appartient à une origine moderne, le réalgar à une origine ignée.

On l'obtient artificiellement en précipitant par le gaz sulfhydrique une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique. Il est d'un jaune citrin, décomposable par l'acide azotique, l'eau régale; insoluble dans les acides. Chauffé en vaisseau clos il fond, puis se sublime; au contact de l'air il brûle avec une flamme bleue, chauffé dans un matras; l'oxigène de l'air du vase se combine avec l'arsenic, forme une petite quantité d'acide arsénieux qui se sublime, il donne à l'eau une couleur jaune et semble y être dissout. Des expériences de Plaff sur l'action du gaz sulfhydrique sur l'acide arsénieux feraient supposer que d'abord il se forme un composé d'acide arsénieux avec du sulfure d'arsenic; on est d'autant plus fondé à supposer cette réaction, que l'antimoine offre ce caractère; si le gaz sulfhydrique est en excès il se forme seulement de l'orpiment, il en est de même si l'acide arsénieux est dissout dans l'acide chlorhydrique, parceque ce dernier le retient jusqu'à la décomposition. C'est un des sulfures les plus énergiques : à chaud il décompose les carbonates alcalins dissous, il donne naissance à du sulfarsénite et à de l'arsenite de potasse. Sa capacité de saturation est les deux tiers de la quantité de soufre qu'il renferme; il entre dans la composition du savon épilatoire nommé *rusma turco-*

rum. Il absorbe le gaz ammoniac, forme une poudre d'un jaune pâle, soluble dans toutes les liqueurs alcalines. M. Decourdemanche a fait connaître une propriété remarquable de ce sulfure : lorsqu'après l'avoir bien lavé pour le priver de l'acide arsénieux qu'il pourrait retenir on le fait bouillir avec de l'eau distillée, il y a décomposition et de l'eau et du sulfure, en sorte que l'on obtient de l'acide sulfhydrique gazeux et de l'acide arsénieux en dissolution. Si on agit avec de l'eau distillée à la température de 10 à 12° même phénomène, après un contact toutefois de cinq à six jours. Si au lieu d'eau le véhicule est du vin, du bouillon gras ou maigre, du cidre, du café, une décoction de racines, la décomposition du sulfure est encore plus facile.

La composition de ce composé est :

Arsenic 1 équivalent
Soufre 3 »

Il ne faut pas confondre ce corps avec un sulfure jaune qui se prépare en Allemagne et qui contient 94 p. 100 d'acide arsénieux, et employé comme corps désoxigénant dans la composition des cuves d'indigo.

Le quatrième sulfure correspond à l'acide arsénique; s'obtient en faisant passer du gaz sulfhydrique dans une solution d'acide arsénique ou dans une solution d'un arseniate, et précipitant le sulfosel par l'acide chlorhydrique. Le précipité obtenu diffère du précédent par une teinte un peu plus claire; il se sublime sans altération. L'alcool bouillant lui enlève du soufre, les hydrates alcalins, l'ammoniaque concentrée et les hydrates des terres alcalines le dissolvent Il dégage l'acide sulfhydrique des sulfhydrates, décompose les carbonates et les bicarbonates; le fait-on bouillir avec la teinture de tournesol, il la rougit; ce n'est que par le refroidissement que la couleur bleue se rétablit.

Sa composition est :

Arsenic 1 équivalent
Soufre 5 »

Le cinquième sulfure ou persulfure d'arsenic s'obtient, d'après

M. Berzélius, en précipitant par l'alcool une dissolution neutre de sulfarseniate potassique ou sodique, filtrant, distillant ensuite la moitié ou le tiers de l'alcool. Par un refroidissement lent on obtient des paillettes cristallines, jaunes, brillantes et très légères retenant un peu de sulfure; par l'évaporation du reste de la liqueur on obtient un degré inférieur de sulfuration de l'arsenic. Toutefois ces deux sulfures s'éloignent tellement des rapports simples observés dans les combinaisons, qu'ils semblent plutôt devoir être considérés comme de simples mélanges que corps bien définis. En effet, sa composition est :

Arsenic 1 équivalent
Soufre 18 »

En se combinant avec l'arsenic le sélénium donne naissance à un composé noir très fusible, bouillant à la chaleur rouge et donnant un sublimé de perséléniure.

Le phosphore et l'arsenic se combinent soit en faisant fondre le mélange des deux corps à parties égales, dans une cornue de verre ou sous l'eau ; le composé obtenu doit être conservé dans ce liquide.

Le chlore forme deux chlorures; le premier s'obtient en distillant un mélange d'arsenic et de protochlorure de mercure. Le sublimé obtenu contient, d'après M. Capitaine, 1 équivalent de protochlorure de mercure et 1 équivalent d'arsenic, et, d'après M. Berzélius, 1 atome d'amalgame d'arsenic et 1 atome de bichlorure de mercure.

Le second se forme lorsque l'arsenic brûle spontanément dans le gaz chlore à la température ordinaire; l'action est si vive qu'il y a incandescence. On l'obtient également en distillant un mélange de 1 partie d'arsenic et 6 de bichlorure de mercure, ou bien encore, d'après Gmelin, en distillant de l'acide arsénieux avec du sel marin et un excès d'acide sulfurique concentré, le chlorure coule goutte à goutte du bec de la cornue sous la forme d'un liquide incolore, oléagineux et très lourd : un froid de 29° ne le solidifie pas, exposé au contact de l'air il répand des fumées abondantes, son point d'ébullition est 132°; au contact de l'eau il se transforme en acide chlorhydrique et acide arsé-

nieux. D'après M. Dumas le poids spécifique de son gaz est 6,3; ainsi préparé sa composition correspond à l'acide arsénieux :

Arsenic 1 équivalent
Chlore 3 »

Le brôme se combine avec l'arsenic avec dégagement de lumière lorsque les deux corps se trouvent en contact. Pour préparer le composé on ajoute peu à peu l'arsenic pulvérisé, et quand il n'y a plus de déflagration, on distille; il passe un liquide incolore ou légèrement citrin, qui cristallise dans le récipient au dessous de 20+0; il est solide et se liquéfie entre 20 et 25+0 : son point d'ébullition est 220+0. Il répand peu de vapeurs à l'air; mêlé à une grande quantité d'eau il se transforme en acide arsénieux et bromhydrique. Sa composition est:

Arsenic 1 équivalent
Brôme 3 »

L'iode, soit par la voie sèche soit par la voie humide, se combine à l'arsenic et forme une iodure dont la composition correspond à l'acide arsénieux. Pour l'obtenir, le premier procédé consiste à mélanger une partie d'arsenic avec trois d'iode, à introduire le tout dans une cornue à long col, qu'on plonge dans un bain de sable de manière à recouvrir la boule, puis on chauffe jusqu'à ce que la combinaison soit effectuée et que le produit vienne se déposer soit à la voûte, soit dans le col du vase sous forme de petites lames brillantes d'un beau rouge. Le second procédé, d'après Plisson, se réduit à mettre 3 parties d'arsenic pulvérisé avec 10 d'iode et 100 d'eau et à faire digérer le tout tant qu'il se manifeste une odeur d'iode. La liqueur décantée donne, à un certain degré de concentration, de beaux cristaux rouges. Pour les avoir anhydres on les chauffe jusqu'au point de fusion; on les reprend par l'alcool bouillant jusqu'à saturation, et par le refroidissement ils se déposent avec l'aspect d'un rouge foncé : toutefois, soit humides soit secs, ils retiennent toujours de l'acide arsénieux.

En distillant un mélange de 5 parties de fluorure de calcium, 4 d'acide arsénieux et 10 d'acide sulfurique concentré on obtient un

liquide fumant, incolore, décomposable par l'eau en acide hydrofluarsénieux et acide arsénieux, regardé comme un fluorure d'arsenic.

L'arsenic se combine avec le carbone et l'hydrogène pour former un radical composé, le kakodyle, dont M. Bunsen a tiré un si riche parti.

Il se combine également avec les métaux, rend cassants les plus ductiles, et plus fusibles ceux qui le sont peu; avec le potassium, le sodium, il y a dégagement de beaucoup de chaleur; l'eau décompose l'alliage, forme un oxide avec le métal, du gaz hydrogène arsénié gazeux et de l'arséniure d'hydrogène solide. Lorsqu'on le fait bouillir avec les bases énergiques, comme la potasse, il s'acidifie à un certain degré de concentration et de l'hydrogène se dégage. Fondu dans une cornue avec de l'hydrate de potasse, la masse se boursouffle, devient brune à l'extérieur et noire à l'intérieur, et de l'hydrogène se dégage à ce moment; si on la retire du vase et qu'on projette de l'eau à sa surface elle se délite, dégage de l'hydrogène arsénié; et la matière composée, à la sortie de la cornue, d'arséniate de potasse et d'arséniure, se change en arséniate et arsenic. Ce fut en observant ce phénomène que Gehlen, exposé au dégagement du gaz arsénié, mourut victime de ses recherches. Gay-Lussac, en confirmant ces résultats, remarqua qu'en faisant passer des vapeurs d'arsenic sur de la baryte chauffée au rouge il y avait combinaison, mais qu'il n'y avait pas de dégagement de gaz arsénié en humectant le composé. Depuis, M. Soubeiran en faisant chauffer de l'hydrate de potasse fondu avec de l'arsenic obtint, par la décomposition de l'eau, de l'acide arsénieux et de l'hydrogène pur. Quand le dégagement de gaz eut cessé, la masse était brune; cette couleur, due à de l'arseniure de potassium, produisit du gaz arsénié par le contact de l'eau.

L'aluminium chauffé au rouge avec l'arsenic forme une combinaison avec dégagement de lumière, décomposable par l'eau en hydrogène arsénié et alumine.

Le composé que forme le glucium a également lieu avec dégagement de chaleur, et l'eau le décompose.

Si l'on examine la réaction des acides sur l'arsenic, on voit que l'acide sulfurique concentré n'a point d'action à froid, mais à chaud forme de l'acide sulfureux et de l'acide arsénieux. Avec l'acide azotique dégagement de bi-oxide d'azote, formation d'abord d'acide arsénieux, puis d'acide arsénique. L'acide chlorhydrique est sans action, mais avec l'eau régale l'action est très vive, et il se forme de l'acide arsénique.

Le meilleur moyen pour obtenir l'arsenic est celui que nous devons à Schéelle; il conseille de mêler une partie d'arsenic blanc avec trois parties de flux noir, de verser le mélange dans un creuset de Hesse surmonté d'un autre renversé de manière à fermer l'appareil au moyen d'un lut; on place les deux creusets dans un morceau de tôle pour préserver de l'action de la chaleur le creuset supérieur où se fera la sublimation, on chauffe le creuset inférieur jusqu'au rouge vif: l'acide arsénieux se réduit, et lorsque l'opération est terminée on trouve une couche métallique cristallisée dans la partie supérieure de l'appareil que l'on détache du creuset par un coup de marteau. On peut encore se le procurer en sublimant avec un peu de poudre de charbon l'arsenic naturel que le commerce nous offre sous le nom de cobalt testacé. Les usages de ce métalloïde sont assez restreints. Un alliage avec le platine, l'étain, le cuivre sert à faire des miroirs de télescope. Il entre dans la composition du plomb de chasse, mais ses composés métalloïdiques sont beaucoup plus importants. La médecine et les arts ont souvent recours à leurs propriétés.

SECONDE PARTIE.

Toxicologie.

Si nous cherchons à établir les propriétés de l'arsenic sous le point de vue de la toxicologie avant de passer à ses divers composés, nous

trouvons dans les observations faites des contradictions telles qu'il reste pour nous démontré que des expériences nouvelles sont nécessaires : c'est dans cette irrésolution où laisse les faits acquis à la science que j'ai cherché à éclaircir ce point douteux : l'arsenic est-il ou n'est-il pas vénéneux ? En effet, d'après Bayen, l'on peut donner à des chiens jusqu'à 4 grammes d'arsenic métallique sans résultat aucun, et d'après Renaut 8 grammes de mistpikel ne leur font éprouver aucun malaise. L'expérience de MM. Orfila, Baruel et Chevallier contredit au contraire ces résultats. Dans une expertise médico-légale faite par ces messieurs ils constatèrent que la matière extraite de l'estomac du cadavre soupçonné empoisonné était formée d'un mélange d'arsenic métallique, d'oxide de fer, de sable quartzeux et de paillettes de mica ; l'arsenic formait la moitié du poids du mélange, qui se présentait sous forme d'écailles à éclat métallique, dont quelques-unes avaient la couleur gris d'acier, tandis que d'autres étaient irrisées, ces dernières ressemblaient au cobalt ou à l'arsenic métallique du commerce pulvérisé. Un gramme de cette matière administré à des chiens détermina les symptômes de l'empoisonnement par les préparations arsénicales, et les animaux moururent au bout de dix heures. Après s'être assurés que les liquides contenu dans l'estomac et les intestins du nommé J. L. ne contenaient aucune trace d'acide arsénieux, ces messieurs conclurent que l'empoisonnement avait été l'effet du métal à l'état pulvérulent.

M. Batilliat a publié un cas d'empoisonnement par l'arsenic métallique arrivé à deux personnes après avoir bu du vin contenu dans une bouteille au fond de laquelle se trouvait l'arsenic métallique depuis huit mois.

Ainsi tandis que 4 grammes d'arsenic n'altèrent en aucune manière la santé des chiens d'après la première expérience, dans la seconde 50 centigrammes suffisent pour les faire mourir.

Dans le but de m'assurer si l'arsenic était vénéneux, et si, dans le cas où les chiens soumis à l'expérience viendraient à mourir, il n'y avait pas eu formation d'acide arsénieux, j'ai administré à deux

chiens de même taille, à l'un 2 grammes 50 centigrammes d'arsenic très pur, à l'autre la même quantité de métalloïde, mais en plus 125 grammes de peroxide de fer hydraté. Je leur ai lié l'œsophage et les ai abandonné à eux-mêmes. On s'explique facilement l'intervention du peroxide de fer hydraté, susceptible de former un arsénite dans la supposition d'une transformation de l'arsenic en acide arsénieux, acide qui pouvait m'échapper dans la première expérience, ou bien pouvait ne se former qu'en proportion nécessaire pour faire mourir l'animal.

Après quarante-huit heures, les deux chiens n'avaient éprouvé aucun symptôme d'empoisonnement et ressenti de malaise que celui qu'ils devaient à la ligature de l'œsophage, je le déliai ; vingt-quatre heures après les chiens étaient toujours dans le même état, ils n'avaient pas vomis et semblaient ne ressentir aucun effet toxique, celui qui avait pris le peroxide de fer avait rendu par l'anus une espèce de boule pesant environ 50 grammes ; elle était composée entièrement de peroxide de fer : je la triturai dans un mortier, et trouvai alors une grande quantité d'arsenic métallique possédant tous ses caractères. Afin d'examiner l'estomac et les intestins des deux chiens, je les pendis ; je trouvai l'estomac de celui qui avait pris le peroxide de fer vivement enflammé dans une de ses parties, il contenait encore du peroxide de fer dans lequel se trouvait mêlé, çà et là, de l'arsenic métallique ; l'intestin n'offrait rien de particulier, si ce n'est le mélange du peroxide de fer et d'arsenic métallique. L'estomac de l'autre chien était sain, ne présentait aucune trace d'arsenic métallique. L'intestin n'offrait rien de particulier, seulement au milieu d'une matière jaune j'ai retrouvé de petites parcelles d'arsenic métallique ; j'ai coupé par morceaux la rate, un peu du foie et un rein et j'y ai cherché la présence de l'arsenic, je n'ai pu rien découvrir.

Ces expériences m'autorisent assez, je crois, à me ranger de l'opinion de Bayen et à conclure que l'arsenic métallique pur n'est pas vénéneux, qu'il ne le devient que par son mélange avec l'acide arsénieux.

Les effets de l'acide arsénieux sont trop évidents pour les mettre en doute ; les nombreux accidents arrivés par ce corps en font un des poisons les plus célèbres. Ce composé, qui figure si fréquemment dans les fastes judiciaires, est le même avec lequel se commettait déjà au moyen âge la plupart des empoisonnements. Un fait que rapporte Juvenal des Ursins, moine de Saint-Denis, sur Charles-le-Mauvais, roi de Navarre, prince très versé dans la connaissance des poisons, nous en apprend assez sur ce point, ce dernier dit au ménestrel Woudreton, en lui donnant des instructions pour empoisonner, en 1434, Charles VI, roi de France, le duc de Valois, frère du roi et ses oncles les ducs de Berri, de Bourgogne et de Bourbon. « Tu vas à Paris ; tu pourras faire grand service, si tu veulz. Se tu veulz faire ce que je te diroy, je te feroi tout aisé et moult de bien, tu feras ainsy ; Il est une chose qui se appelle *arsenic sublimat*. Se un homme en mangeoit aussi gros que un poiz jamais ne vivroit ; tu en trouveras à Pampelune, à Bordieaux, à Bayonne et par toutes les bonnes villes où tu passeras ès hôtels des apothicaires. Prends de cela et fais-en de la poudre, et quand tu seras dans la maison du roy, du comte de Valois son frère, des ducs de Berry, Bourgoigne et Bourbon, tray-toi près de la cuisine, du drêçouer de la bouteillerie, ou de quelques autres lieux ou tu verras mieulz ton point, et de cette poudre mets èz potages, viandes ou vins, au cas que tu le pourras faire à ta seureté, autrement ne le fay point. »

Les symptômes de l'empoisonnement varient tellement que je passe sous silence les caractères donnés dans cette circonstance, je ne m'arrête pas davantage à décrire les lésions qu'il forme sur les tissus, et si je mentionne la plupart des corps proposés pour combattre les effets de ce toxique, je serai le moins long possible sur les propriétés de la plupart d'entre eux. Que dire en effet sur la valeur des sulfures alcalins de l'acide acétique et sulfhydrique proposés par Renault et par M. Vandendale? Du charbon proposé par M. Bertrand? Des corps gras plus dangereux qu'utiles, comme l'ont prouvés Fourcroy et Renault? Qu'ils sont de la même utilité que la thériaque, le lait, les

bouillons, l'eau sucrée ou les infusions astringentes proposées par Chanserel. Bunzen annonça le premier en 1834 que le sexqui-oxide de fer pouvait être considéré comme contrepoison de l'acide arsénieux. Ce fait, vérifié par MM. Lesueur, Nonat-Deville et Sandras, donna des résultats satisfaisants. M. Bouley jeune fut aussi heureux en opérant sur des chevaux. MM. Nonat-Deville et Sandras conseillèrent de se servir de préférence de sexqui-oxide de fer hydraté sec, et proposèrent de donner 16 grammes d'oxide-hydraté sec pour 5 centigrammes d'acide arsénieux. En 1839 M. Guibourt avait prouvé que 100 grammes de sexqui-oxide hydraté pouvaient absorber et neutraliser 2 décigrammes et demi d'acide arsénieux. M. Orfila prouva depuis que si on employait le sexqui-oxide desséché, à la température de 35 à 40 + o 16 grammes pouvaient neutraliser au moins 6 décigr. d'acide arsénieux. Il restait une question : l'arsénite de fer formé était-il vénéneux? MM. Nonat-Deville et Sandras furent pour l'affirmative, M. Orfila se joignit à eux; on constata toutefois que l'arsénite de fer était moins délétère que l'acide arsénieux, et qu'il n'agissait comme poison qu'après avoir été décomposé par les acides de l'estomac, réaction qui demande un assez long temps; d'ailleurs l'acide arsénieux mis en liberté se trouve de nouveau en contact avec le peroxide, lequel est employé toujours en excès.

Ce peroxide de fer hydraté est quelquefois arsenical. MM. Schafhaentl et Legripe nous ont donné chacun un moyen de purification. D'après le premier de ces chimistes, les sels de fer dont on retire l'hydrate de peroxide devraient être complétement privés d'arsenic, en versant la solution neutre de chaque sel de fer dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Après le séjour de quelques heures à une température modérée, le sulfure de fer sera parfaitement libre d'arsenic ainsi que l'acide sulfurique, et après avoir été lavé sur un filtre, il peut être dissous dans l'eau régale et ensuite employé pour la préparation de l'hydrate. Ce procédé est loin de réussir aussi bien que celui de M. Legripe; il conseille de faire passer pendant longtemps un courant de gaz sulfhydrique dans la solution du proto-sulfate de fer, de chauffer

ensuite pour se débarrasser de cet acide, de filtrer et de précipiter l'oxide comme à l'ordinaire

Enfin, tout récemment, M. Bussy a présenté un mémoire à l'Académie des sciences, dans lequel il propose la magnésie. On comprend toute l'importance qui se rattache à cette découverte, quand on voit les heureux effets qu'en a obtenu M. Lepage, de Gisors. Je rapporterai quelques passages d'une lettre écrite à M. Bussy par ce pharmacien distingué, et que M. Bussy a eu l'obligeance de me communiquer.

« Nous fûmes requis le docteur d'Ardiége et moi, à l'effet de donner « des soins à un nommé Marin-Pascal Delamotte, qui nous avoua « avoir pris une bonne cuillerée de mort aux rats. Pour combattre « l'intoxication nous mîmes en pratique la nouvelle méthode de « M. Bussy; nous administrâmes la magnésie calcinée, délayée dans « l'eau, pendant dix heures consécutives (le malade en prit environ « 100 grammes). et sous l'influence de cette médication nous eûmes « le bonheur de voir les symptômes alarmants disparaître peu à peu. « Le lendemain l'individu fut transféré dans les prisons de Beauvais, « où il continua à se bien porter.

« Sous l'influence du lait de magnésie, Delamotte vomit plusieurs « fois; nous recueillîmes soigneusement tous les vomissements pour « nous livrer aux opérations ci-après : Toutes les matières vomies, qui « consistaient en magnésie délayée dans un liquide à peine odorant, « furent jetées sur un filtre, il passa un liquide transparent et de cou- « leur ambrée, on l'introduisit dans un appareil de Marsh alimenté « par du zinc et de l'acide sulfurique, mais il nous fut impossible d'ob- « tenir la plus petite tache d'arsenic sur des soucoupes de porcelaine. « Aussitôt que nous eûmes introduit dans ce même appareil quelques « parcelles de magma magnésien resté sur le filtre, nous pûmes re- « cueillir de larges taches d'arsenic métallique. De là nous tirons cette « conclusion importante qui corrobore pleinement les faits publiés « par M. Bussy, savoir que la magnésie forme avec l'acide arsénieux « un arsenite tout à fait insoluble dans l'eau, et que conséquemment

« son efficacité comme antidote ne peut pas être révoquée en doute. »

Le sel magnésien est non seulement insoluble dans l'eau froide, mais encore dans l'eau bouillante, et la combinaison est d'autant plus rapide que la magnésie contient moins de carbonate et qu'elle a été moins fortement chauffée pendant sa préparation.

On peut obtenir facilement de la magnésie dans un état convenable par le procédé suivant. On place le carbonate de magnésie dans un creuset de terre qui ne doit être rempli qu'à moitié, le creuset est chauffé de manière à ce que le fond seulement atteigne la température du rouge sombre; on agite le carbonate continuellement avec une spatule en fer pendant la calcination. L'eau et l'acide carbonique qui se dégagent déterminent dans la masse une sorte d'ébullition qui projette quelquefois une portion de magnésie à l'extérieur du creuset. Quand ce dégagement a cessé, on essaie la magnésie par l'acide hydrochlorique, elle ne doit plus retenir d'acide carbonique. Toutefois la magnésie qui renfermerait encore un peu d'acide carbonique serait préférable à celle qui serait restée longtemps exposée à une trop forte température.

2 grammes de cette magnésie délayée dans 0,1 litre peut absorber 0,1 gramme d'acide arsénieux dissout dans 0,1 gramme d'eau, de telle façon qu'après avoir agité le mélange un instant et filtré la liqueur, elle ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré.

Il faut éviter d'employer la magnésie trop fortement calcinée.

Quant au carbonate magnésien, il n'a pas d'action sensible sous le point de vue de l'absorption de l'acide arsénieux.

La magnésie récemment précipitée si elle ne présentait pas certaines difficultés dans sa préparation serait encore plus active.

Si on se demande sous quelle forme l'acide arsénieux peut se montrer au chimiste dans une expertise médico-légale, la réponse peut se réduire en ces termes : ou bien l'acide arsénieux sera à l'état de morceaux plus ou moins gros, ou bien pulvérisé, dissout dans l'eau ou dans d'autres liquides; il pourra se trouver à l'état de suspension, absorbé par des matières organiques, il sera combiné avec elles d'une

façon ou d'une autre, et il faudra pour le découvrir se débarrasser des corps qui le contiennent afin de pouvoir démontrer sa présence.

En se rappelant quelques-unes des réactions de ce corps, le problème est dans certains cas facile à résoudre. En effet, l'acide arsénieux mis sur des charbons ardents est réduit, de l'arsenic métallique se répand dans l'atmosphère sous forme de vapeurs épaisses, brunâtres, d'une odeur alliacée (il ne faut pas regarder comme un caractère essentiel cette odeur, que certaines matières organiques exhalent lorsqu'on les brûle, et qui pourrait être la cause de beaucoup d'erreurs); ces vapeurs à mesure qu'elles se répandent dans l'atmosphère absorbent de l'oxigène et repassent à l'état d'acide arsénieux. Mis sur une lame métallique, cuivre, fer, ou dans un creuset rouge de feu, il se volatilise, mais alors il n'y a pas de réduction et conséquemment d'odeur d'ail. Mélangé avec une certaine quantité de flux noir et introduit dans un tube de petit diamètre, si on chauffe doucement d'abord pour se débarrasser de l'humidité, puis, après avoir fermé le tube au moyen d'une lampe à émailleur, si on élève la température de la partie du tube où se trouve la matière, l'arsenic métallique obtenu par la réduction de son acide peut être ensuite au moyen de la chaleur porté çà et là dans les diverses parties du petit appareil.

A l'état de dissolution l'acide sulfhydrique gazeux ou dissout dans l'eau le jaunit instantanément pour redevenir immédiatement incolore par quelques gouttes d'ammoniaque. Abandonné à lui-même le sulfure produit se dépose au bout de quelques heures suivant la température du milieu où il se trouve; une petite quantité d'acide hydrochlorique fait apparaître le précipité; les acides azotique, sulfurique, oxalique, acétique, tartrique, carbonique déterminent également la précipitation de ce sulfure, moins bien toutefois, et surtout les trois derniers. Le précipité après avoir été lavé et desséché est mélangé avec du flux noir ou un mélange de potasse et de charbon, et traité comme je l'ai dit plus haut. Ou bien on l'arrose avec de l'acide azotique dans une petite capsule, on le chauffe; il y a formation d'acide sulfurique et d'acide arsénique, on reprend par l'eau distillée et on

introduit dans l'appareil de Marsh. Si ce précipité était animalisé ou imprégné d'une matière organique quelconque, il faudrait la détruire soit par l'acide azotique en plus grand excès, ou par l'azotate de potasse, comme le conseille M. Orfila, ou par un des moyens proposés pour la destruction de ces substances. Avec le sulfate de cuivre ammoniacal il y a un précipité vert (vert de Schéelle, arsénite de cuivre) et un jaune par l'azotate d'argent; le réactif du docteur Hume, à cause de ses inconvénients mérite un peu d'attention de la part des chimistes; du reste tous ces caractères, si tranchés lorsqu'on agit dans une solution limpide et privée de matières organiques, méritent peu de confiance lorsqu'on se trouve dans des conditions autres, j'en excepte toutefois l'acide sulfhydrique.

Avant de décrire les divers procédés proposés pour brûler les matières animales, je dirai quelques mots de l'appareil de Marsh. En 1836, ce chimiste publia un travail dans le but de la recherche de très minimes quantités d'arsenic; il proposa de développer de l'hydrogène arsénié à l'aide du zinc, de l'acide sulfurique et de l'eau; d'enflammer le gaz, et de recueillir 1° l'arsenic à l'état métallique, en recevant la flamme sur une surface froide, un tube de verre ou une soucoupe en porcelaine; 2° de l'acide arsénieux, si la flamme pénétrait dans le milieu d'un tube assez large ouvert aux deux extrémités; 3° de l'arsenic métallique, en même temps que de l'acide arsénieux si l'on dirigeait obliquement la flamme dans le tube, de manière à effleurer le verre. Des essais faits par lui sur du gruau, du porter, du café, du potage, réussirent très bien. Mais l'appareil de Marsh était très compliqué, et se trouve bien différent de celui vers lequel les modifications d'un grand nombre de chimistes nous ont conduit; d'abord il n'avait donné aucun moyen de se débarrasser des matières organiques qui donnaient lieu dans l'appareil à une grande quantité de mousse; une partie du liquide était perdu; on ne pouvait enflammer l'hydrogène, et conséquemment continuer l'opération. Il proposa bien d'ajouter de l'huile d'olive; il chercha à isoler le mélange de manière à laisser liberté entière au gaz; mais ces modifications rendaient tou-

jours dans certains cas son appareil incommode. Un des changements importants proposés à cette époque fut celui de M. Chevallier; il conseilla de faire passer le gaz hydrogène arsénié à travers des fragments de porcelaine entourés de charbons rouges, afin d'obtenir un anneau d'arsenic métallique. Une commission de l'Institut remplaça plus tard la porcelaine par de l'amiante; restait toujours à se débarrasser de cette quantité de mousse, qui faisait manquer un grand nombre d'opérations. M. Orfila, auquel la toxicologie doit tant de découvertes, proposa, en 1839, de détruire la matière organique par l'azotate de potasse. L'appareil de Marsh, tel qu'il est aujourd'hui, se compose d'un flacon à deux tubulures, pouvant contenir 1 litre d'eau; on met seulement 500 grammes de ce liquide; on ajoute 70 à 80 grammes de zinc, et 8 à 10 grammes d'acide sulfurique; l'une des ouvertures du flacon est traversée par un tube recourbé en S, dont l'une des branches plonge jusque vers le fond de l'appareil, et est destinée à l'alimenter, soit en portant au sein de la liqueur de l'acide sulfurique si le dégagement cessait, soit en versant la liqueur soumise à l'épreuve; par l'autre ouverture pénètre, de quelques centimètres seulement dans le flacon, un tube se courbant à angle obtus à un décimètre de sa sortie, effilé à son extrémité, et offrant une ouverture arrondie et étroite; la longueur de ce tube horizontale peut être de 80 centimètres; vers son milieu, dans une longueur de 5 à 6 centimètres, il est rempli d'amiante. Si l'on ne voulait pas recueillir l'arsenic sous l'aspect d'anneau, il vaudrait mieux, à la place de l'amiante, souffler une petite boule, pour empêcher que de petites couches de liquide qui sont constamment lancées dans le tube soient entraînées plus loin. On a la précaution de luter les bouchons avec de la cire d'Espagne, afin d'éviter les pertes d'hydrogène arsénié. A l'aide de cet appareil, on rend sensible, d'après M. Regnault, un millionième d'acide arsénieux; mais avant de commencer l'expérience, il est quelques précautions qu'il ne faut pas omettre; d'abord il faut attendre, avant d'enflammer le gaz, que l'air de l'appareil soit sorti, si l'on ne veut éviter des détonations plus ou moins dangereuses; avoir le soin d'entourer d'un

linge l'appareil, afin d'éviter les projections qui peuvent se faire; je dirai toutefois que cet accident m'est arrivé plusieurs fois, et que toujours les flacons ont résisté; les tubes, emportés par les bouchons, étaient seuls brisés. Lorsque l'on aura enflammé le gaz, il faudra s'assurer qu'il ne dépose aucune tache sur une capsule de porcelaine; après un quart d'heure, si le gaz n'offre rien de particulier, on introduit la liqueur suspecte; si elle se trouvait en grande quantité, il faudrait se débarrasser d'une partie de l'eau qui a servi à essayer les réactifs.

Il faut se garder d'ajouter dès le commencement une grande quantité d'acide sulfurique, car il se formerait une certaine quantité d'acide sulfureux que l'hydrogène transformerait en acide sulfhydrique, qui troublerait l'opération, et par les taches mêlées de soufre que donnerait l'appareil, et par la formation d'un sulfure d'arsenic indécomposable. M. Orfila a proposé de traiter à part le zinc par de l'acide sulfurique concentré, de laver ensuite le produit; de cette manière il est ensuite facilement attaqué par l'acide sulfurique; toutefois en se servant de zinc distillé on n'a pas besoin de cette précaution; le métal est toujours attaqué sans peine. Pour qu'un appareil marche bien, il faut une effervescence modérée, une flamme de trois à quatre millimètres; du reste il est difficile de donner des règles précises; ce qu'on peut dire seulement, c'est de se méfier d'une flamme intense, car, dans ce cas, le métal se volatilise au fur et à mesure qu'il se dégage, et il peut être accompagné d'hydrogène zincé dû à une réaction trop énergique. M. Devergie conseille de faire marcher l'appareil au moyen de l'acide chlorhydrique, dont l'action sur le zinc est plus facile. J'ai employé bien des fois l'un ou l'autre de ces acides, et l'expérience m'a démontré que le procédé de M. Devergie offre des inconvénients graves, déjà signalés du reste par M. Orfila : on n'est pas maître de son opération, et on obtient quelquefois, lorsque l'on croit être dans les circonstances les plus favorables, des taches de zinc. Dans des recherches où j'apportais beaucoup de soin, j'ai eu plusieurs opérations manquées pour m'être servi de cet acide.

M. Lassaigne a donné un procédé très sensible; au lieu d'enflammer le gaz il le fait traverser une solution d'azotate d'argent, il y a précipitation d'argent et formation d'acide arsénieux. Une fois convaincu que la liqueur de l'épreuve ne renferme plus de composé arsénical, il finit de décomposer ce qui reste d'azotate d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique; la liqueur évaporée donne l'acide arsénieux. On pourrait dans ce cas doser la quantité d'acide, soit au moyen de la réaction que j'ai donnée de l'eau iodée sur l'acide arsénieux, ajoutant pour guide de l'opération un peu d'amidon, ou mieux encore le procédé de M. Bussy, qui consiste dans la réaction de l'acide arsénieux sur le permanganate de potasse et la décoloration de ce dernier. Ce procédé est très sensible et très caractéristique; toutefois il ne faudra jamais conclure la présence de l'arsenic parcequ'il y aurait eu précipitation d'argent, on sait qu'il suffit de l'action de la lumière, de l'hydrogène pur pour produire ce phénomène ; l'isolément de l'acide arsénieux peut seul autoriser ce jugement. D'ailleurs ce n'est pas seulement dans ce cas qu'il faut être réservé, mais dans tous ceux où les réactifs sont en jeu, ce n'est qu'après avoir isolé le métal qu'on peut se prononcer avec hardiesse : les autres moyens ne donnant que des probabilités.

M. Levol recommande le procédé de M. Lassaigne; dans un travail ayant pour but le dosage de l'arsenic dans les métaux il fit passer l'hydrogène arsénié, préalablement lavé à la potasse caustique dans du nitrate d'argent neutre, il ajouta un léger excès de chlorure alcalin au nitrate d'argent, filtra et précipita par l'hydrogène sulfuré. et du poids du sulfure obtenu il pu conclure la quantité d'arsenic.

M. Jacquelin fait passer l'hydrogène arsénié par un tube dont le milieu contient une certaine quantité d'amiante calcinée avec l'acide sulfurique; ce tube communique avec un appareil laveur formé de six boules à moitié remplies de chlorure d'or; ce chlorure est préparé avec de l'or précipité du chlorure à l'aide de l'acide sulfureux ; vers son milieu le tube est enveloppé d'une feuille de clinquant d'un décimètre de longueur; on le chauffe dans cette partie au moyen d'une

lampe à l'alcool, l'arsenic se dépose à l'état métallique dans le tube chauffé au rouge, ce qui échappe vient réduire le chlorure d'or et former de l'acide arsénieux; après le dégagement de l'hydrogène arsénié on réduit le chlorure d'or excédant par l'acide sulfureux, on se débarrasse de ce dernier acide en chauffant la liqueur; on filtre, on distille à siccité la solution dans une cornue tubulée munie d'un récipient, afin de décomposer une petite quantité de sel d'or que l'acide sulfureux n'aurait pas réduit; avec un peu d'eau aiguisée d'acide hydrochlorique on lave la cornue, on réunit au produit de la distillation, et on soumet le tout à un courant de gaz sulfhydrique. On chasse l'excès du gaz par ébullition, on lave le précipité à l'eau chaude et on le sèche à 100°. La quantité de sulfure indique la proportion d'arsenic métallique.

Le seul reproche à ce procédé, l'un des meilleurs que l'on connaisse, surtout s'il s'agit de se rendre compte de la quantité d'arsenic renfermée dans une matière, est la complication de l'appareil et celle des opérations. Il faut remarquer que les expériences de M. Jacquelin mettent en défaut l'assertion de M. Lassaigne ; savoir, lorsque l'acide sulfurique étendu agit sur du zinc dans un appareil de Marsh ce métal retient $^{13}/_{30}$ de l'arsenic que contenait la liqueur suspecte, tandis qu'en procédant exactement sur une proportion déterminée d'acide arsénieux, M. Jacquelin a pu recueillir exactement la même quantité de composé.

M. Hugo Reinsch a conseillé d'aciduler par l'acide chlorhydrique les liqueurs arsénicales, de les faire bouillir avec du cuivre métallique, qui bientôt se recouvre d'une couche grisâtre d'arsenic ; pour prouver que c'est bien de l'arsenic M. Reinsch introduit ces lames dans un tube effilé à l'une des extrémités et il adapte à l'autre extrémité un tube d'un diamètre plus petit, en chauffant le tube avec une lampe à l'alcool à l'endroit où sont déposées les lames de cuivre ; l'acide arsénieux, formé par l'union de l'oxigène de l'air, se sublime et se condense sous forme de petits cristaux brillants bien reconnaissables. Quand il veut obtenir l'arsenic métallique, il place les lames de cuivre

couvertes d'arsenic dans un tube de verre effilé à l'une de ses extrémités, dans ce tube il fait passer un courant d'hydrogène pur et sec, en même temps il chauffe les lames de cuivre : il se forme de l'hydrogène arsénié: on l'enflamme pour avoir des taches comme dans l'appareil de Marsh.

Ce procédé répété par quelques chimistes ne leur a pas donné les résultats annoncés par son auteur; il est loin d'être aussi sensible qu'il le dit; d'après lui une liqueur qui ne renferme que $1/200000$ d'arsenic donne une réaction distincte après un quart d'heure. M. Orfila, après l'avoir critiqué, conseille cependant d'essayer une partie de la liqueur par des lames de cuivre. Je crois que c'est un mauvais moyen dans une expertise de sacrifier à des réactifs peu fidèles une partie des liqueurs de l'examen; il vaut beaucoup mieux employer de suite un procédé reconnu bon; d'ailleurs ne pourrait-on pas craindre l'erreur en faisant bouillir dans une liqueur acide un métal qui contient souvent de l'arsenic?

M. Malle a fait connaître une méthode d'extraire l'arsenic des substances animales. Il sèche la masse à essayer au bain-marie, il en extrait la graisse d'abord avec de l'éther, ensuite avec de l'alcool, et l'arrose dans une capsule de porcelaine avec du sulfhydrate ammonique, fait digérer avec ce dernier jusqu'à siccité. On retire le sulfure d'arsenic de la masse sèche, par un mélange d'alcool et d'ammoniaque caustique; il chasse l'alcool par la distillation et oxide le résidu par l'eau régale. Il reprend ensuite par l'eau, et sature la liqueur avec de l'ammoniaque et précipite par du sulfate magnésique : le précipité est de l'arséniate-magnésico-ammonique, il le réduit facilement en le calcinant dans un courant d'hydrogène ; l'arsenic se sublime.

Quel que soit l'intérêt qu'inspire ces méthodes, le procédé de Marsh les surpasse encore par sa simplicité, sa netteté et sa sensibilité. Mais il est une chose importante entre toutes pour les toxicologistes, c'est la connaissance parfaite des taches obtenues. Sont-elles arsénicales? elles sont d'un brun fauve, miroitantes, excessivement brillantes; si l'arsenic est abondant, elles sont ternes, noirâtres; elles ne se vapori-

sent pas sensiblement à froid et n'attirent pas l'humidité ; vient-on à les chauffer, elles disparaissent immédiatement, elles se détachent instantanément de l'assiette de porcelaine si on les traite par quelques gouttes d'acide azotique, et on voit à la surface du liquide de légères parcelles de métal non dissout ; si l'on chauffe l'acide, on obtient un résidu blanc ou d'un blanc légèrement jaunâtre ; touché à froid par une dissolution très concentrée de nitrate d'argent, il donne naissance à un arséniate d'une couleur rouge-brique ; il faut n'employer que très peu d'acide azotique, cet acide retenant, quoi qu'on fasse, une petite quantité d'une matière colorante, susceptible d'altérer la couleur rouge-brique du sel arsenical. Cet essai peut se faire sur une ou deux taches (1). On peut encore précipiter un sulfure d'arsenic en reprenant par l'eau distillée l'évaporation de la dissolution de l'acide azotique, et y faisant passer quelques bulles d'acide sulfhydrique après y avoir ajouté une ou deux gouttes d'acide sulfureux. Le chlorure de soude, réactif de M. Bischoff, fait disparaître instantanément les taches arsénicales et ne montre aucune action avec les taches antimoniales.

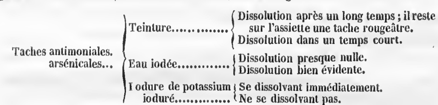
Les taches d'antimoine sont bleues, brillantes quand elles sont épaisses, et d'un brun fauve si elles sont très minces ; elles ne se vaporisent pas à l'air et n'attirent nullement l'humidité ; elles sont moins volatiles que celles de l'arsenic lorsqu'on les expose à l'action de la flamme du gaz hydrogène, l'acide azotique les dissout instantanément ; par l'évaporation et le traitement par l'azotate d'argent elles ne donnent pas de coloration rouge-brique ; si l'on dissout dans l'acide chlorhydrique l'acide antimonieux produit par l'action de l'acide azotique et que l'on fasse passer à travers la solution quelques bulles de gaz sulfhydrique, il se forme un précipité orangé rougeâtre de sulfure d'antimoine. Si on les traite par le sulfhydrate d'ammoniaque, elles disparaissent immédiatement, tandis que les taches arsénicales résistent.

Quelques recherches sur l'effet de l'iode en solution sur les taches antimoniales et arsénicales m'ont conduit aux résultats suivants :

(1) J'ai essayé si l'acide azotique purifié d'après M. Milon offrait les mêmes caractères, et je n'ai pu remarquer de différence.

J'ai reçu sur des assiettes en porcelaine des taches de l'un et de l'autre métal; je me suis arrangé de manière à ce qu'elles fussent semblables sous le rapport de la grandeur et de l'épaisseur, puis je les ai soumises aux réactifs suivants :

Teinture d'iode préparée au moment de l'expérience; eau iodée, et iodure de potassium ioduré. Il faut dans la préparation de cette liqueur suivre certaines proportions; pour 60 grammes d'eau distillée prendre 50 d'iodure et seulement 0,10 centig. d'iode.



Taches antimoniales. arsénicales...	Teinture...............	Dissolution après un long temps ; il reste sur l'assiette une tache rougeâtre.
		Dissolution dans un temps court.
	Eau iodée............	Dissolution presque nulle.
		Dissolution bien évidente.
	Iodure de potassium ioduré.............	Se dissolvant immédiatement.
		Ne se dissolvant pas.

Si on remarque le résultat de la troisième expérience on est conduit à penser que l'iodure que pourrait fournir l'arsenic n'est pas soluble dans l'iodure de potassium, tandis qu'il en est tout autrement de l'iodure antimonique.

On m'apprend que dans un mémoire publié de l'action de la vapeur d'iode sur les taches arsénicales et antimoniales, M. Lassaigne a également essayé la teinture d'iode et a obtenu la réaction que je signale; son travail, publié dans le *Journal du Midi*, m'étant tout à fait inconnu, je n'ai pu le résumer

Voyant que tous les réactifs employés pour démontrer les caractères de ces métaux les détruisaient, je me suis demandé si le microscope en les grossissant ne donnerait pas quelques caractères importants en les rapprochant de l'état où nous les voyons habituellement. Je me suis livré à cette étude avec assez de bonheur ; en effet, lorsque dans le champ du microscope on expose une tache soit d'arsenic, soit d'antimoine, ou de tout autre métal, on trouve des différences tellement tranchées que la confusion n'existe plus ; mais ces différences, difficiles à décrire parcequ'elles n'offrent pas de cristallisations bien marquées, auraient peut-être perdu de leur mérite en ce que la distinction n'est pas assez évidente pour les personnes étrangères à ces recherches si

l'antimoine ne m'avait offert un caractère tout à fait saillant. Lorsque sur une plaque mince de verre blanc on reçoit une tache d'antimoine, et qu'on la place dans le champ du microscope on voit à la surface une quantité considérable de petites herborisations très régulières et susceptibles d'être bien distinguées par tout le monde. Un de mes amis, M. Tricul, connu par son habileté dans ces espèces de recherches, a bien voulu me dessiner une de ces petites plantes vue au microscope, dont la ressemblance est frappante avec certains lycopodium. J'ai conservé de ces taches pendant dix jours sans qu'elles fussent sensiblement altérées; elles finissent cependant par perdre leur caractère, qui dégénère insensiblement. Quelques taches que j'avais gardées quinze jours montraient au microscope de petits cristaux blancs enchevêtrés et ressemblant à des *clostres*. Je n'ai pas fait assez d'expériences pour assurer que ce caractère fût constant, encore bien que je l'aie remarqué plusieurs fois, et qu'*à priori* je présume qu'il en est toujours ainsi.

L'arsenic n'offre rien de semblable ; c'est un arrangement particulier qui ne ressemble à aucun autre, mais qui n'offre aucun caractère positif que j'aie pu découvrir jusqu'ici.

Lorsqu'on fait des taches avec un mélange à parties égales de ces deux corps, on obtient encore les herborisations, mais alors elles sont recouvertes çà et là par une espèce de pellicule qui trouble la netteté du caractère.

Si l'on veut par les moyens ordinaires analyser les taches mélangées d'arsenic et d'antimoine, il faut profiter des caractères qui différencient ces deux métaux.

M. Boutigny a donné dans ces derniers temps des caractères distinctifs de l'arsenic à l'état sphéroïdal ; mais ces caractères si faciles pour M. Boutigny, qui possède à un degré si élevé l'art de ses belles expériences, deviennent moins positifs entre les mains des chimistes même très habiles.

On peut rencontrer accidentellement d'autres taches, mais il suffit de citer leurs noms pour ne pas craindre la méprise. En effet les ta-

ches de phosphore, de soufre, d'iode peuvent-elles être confondues ? Il s'agit de se rappeler les propriétés de ces métalloïdes pour ne pas s'en inquiéter; les taches de zinc méritent un peu plus d'attention; dans certains cas elles offrent à peu près l'aspect des taches arsénicales, mais si on songe qu'elles s'effacent complétement à l'air en s'oxidant, et cela en très peu de temps, qu'elles ne se volatilisent pas par la chaleur si elles ne viennent d'être préparées, que si l'acide azotique les dissout le solutum évaporé ne donne pas de couleur rouge brique par l'azotate d'argent, et que l'acide sulfhydrique donne un précipité blanc, on ne redoutera plus la confusion. Les taches de fer, de plomb ont par elles-mêmes des caractères trop certains pour ne pas être reconnues. Les taches sur faïence tiennent à de l'oxide de plomb ou d'étain réduit ; il suffit de ne jamais employer dans les expertises des assiettes de faïence pour se trouver à l'abri des inconvénients qu'elles présentent; du reste leurs caractères sont trop tranchés pour s'y arrêter. Il est des taches dont on a fait grand bruit, et qui ne se rencontrent que dans le cas où l'on cherche à les produire; ce sont les taches de charbon, étudiées par MM. Fordos et Gelis, produites par des phosphites et de l'essence de térébenthine, et que M. Orfila avait rencontrées déjà avant M. Flandin et Danger; il suffit d'ajouter qu'elles ne présentent aucun des caractères de l'arsenic pour ne pas s'en inquiéter.

Il arrive quelquefois que l'acide arsénieux fait partie d'une pâte ou d'une poudre; il suffit alors de faire bouillir la substance avec de l'eau distillée, de filtrer et de précipiter l'acide dissout par le gaz sulfhydrique. Si la matière retenait avec force le composé arsénical, il faudrait la brûler; mais si c'est sur des liquides alimentaires que se dirige l'examen, ou sur des vomissements, ou sur les matières de l'estomac, il faudra se rappeler que ni le vin, ni le cidre, ni la bière, ni le thé, ni le café, et les autres liqueurs alimentaires, ne sont troublés par l'acide arsénieux dissout; que par fois il se trouve en partie en suspension, et que la portion dissoute se trouve dans certains cas tellement retenue que l'acide sulfhydrique paraît inutile ; et que si l'action paraît un

peu évidente, il faut attendre un très long temps la précipitation du sulfure.

Si le liquide arsénical paraît transparent et non visqueux, il faudra, après l'avoir filtré et acidulé par l'acide hydrochlorique, y faire passer un courant d'acide sulfhydrique très pur; le sulfure recueilli sera traité par les différents moyens déjà indiqués.

Dans le cas où le liquide serait épais, visqueux et difficile à filtrer, on le ferait bouillir pour coaguler une certaine quantité de matière organique; après refroidissement, on ajouterait un volume égal d'alcool concentré; après filtration, le liquide acidulé serait soumis à l'action du gaz sulfhydrique, et le sulfure traité à la manière ordinaire; la matière coagulée par le feu ou par l'alcool pourrait être brûlée par les procédés employés à ce genre d'opération.

Ces moyens sont trop nombreux, et d'ailleurs quelques-uns sont tellement peu employés, que je ne décrirai que les principaux.

Raap indiqua le premier qu'en versant par petites parties la matière organique desséchée dans un matras tenant du nitre en fusion, il suffisait de dissoudre dans l'eau distillée le produit de l'incinération, de décomposer la dissolution aqueuse obtenue par l'acide azotique, et de précipiter l'arséniate de potasse formé par l'acide sulfhydrique. Pour obvier aux inconvénients graves du procédé, M. Orfila proposa de couper en très petites parties les organes suspects, tels que le foie, la rate, etc., encore humides; d'introduire cette sorte de hachis dans une capsule de porcelaine, avec 10 centigrammes de potasse à l'alcool, et 400, 500, 600 ou 700 grammes d'eau distillée, et une quantité d'azotate de potasse cristallisé et *pur*, dont le poids sera *double* de celui de la matière sur laquelle on opère. On chauffe graduellement jusqu'à 80 ou 90° centigrades, en ayant soin d'agiter de temps en temps; lorsque la masse est épaissie, on la remue souvent et en tous sens avec une cuillère en bois, afin de mêler intimement l'azotate de potasse avec la matière organique; et depuis ce moment, jusqu'à ce que la dessiccation soit complète, on ne cesse d'agiter le mélange. Alors on soumet celui-ci à la déflagration; à cet effet, on chauffe au *rouge*

obscur un creuset de Hesse *neuf*, et on y ajoute par pincées le mélange organosalin jusqu'à épuisement de la matière; si, dès la première pincée toutefois, le produit de la déflagration, au lieu d'être blanc, grisâtre, jaunâtre ou verdâtre, était charbonneux, *ce qui n'est pas probable si l'on a opéré comme il vient d'être dit*, ce serait une preuve que la proportion d'azotate de potasse n'aurait pas été assez forte pour incinérer toute la matière animale; il faudrait alors y remédier en ajoutant au mélange une proportion de sel comburant capable de produire un résidu salin tel qu'il le prescrit. Lorsque toute la masse a subi la déflagration, et qu'elle est fondue dans le creuset, on la coule promptement dans une capsule de porcelaine sèche et bien propre, que l'on a préalablement chauffée au rouge, afin d'éviter qu'elle ne soit cassée par le contact du liquide très chaud qu'elle est destinée à recevoir; il est même convenable, pour ne pas s'exposer à perdre de la matière dans le cas où cette capsule serait cassée, de placer celle-ci dans une autre capsule également chauffée. Au même moment on verse un peu d'eau distillée dans le creuset pour dissoudre la petite quantité de matière qui pourrait être restée adhérente à ses parois; il faudra même quelquefois, pour détacher la totalité de cette matière, chauffer le creuset avec l'eau qu'il renferme, et même ajouter un peu d'acide sulfurique pur : on versera cette dissolution dans la capsule qui contient le produit de l'incinération. On décompose ensuite la masse saline par de l'acide sulfurique *concentré* et pur, que l'on emploie par petites parties et *jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence;* alors on fait bouillir pendant un quart d'heure, une demi-heure ou une heure, suivant la proportion de matière sur laquelle on agit, afin de chasser la totalité des acides azoteux et azotique. Il résulte d'un grand nombre d'expériences qu'en agissant sur 100 grammes de foie et 200 grammes d'azotate de potasse, la proportion d'acide sulfurique *concentré* la plus convenable pour saturer la potasse est de 86 grammes. Pour faciliter le dégagement des dernières portions de ces acides azoteux et azotique, on ajoute avec précaution, lorsque la masse est épaissie, 40 ou 50 grammes d'eau distillée, et on fait bouillir pendant

huit à dix minutes. Il est indispensable de chasser entièrement ces acides, pour ne point enrayer d'une part le dégagement du gaz hydrogène, et éviter de l'autre des explosions, lorsque la liqueur sera introduite dans l'appareil; pour cela, il faut faire bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'odeur *nitrique ou nitreuse.* Alors on dissout dans l'eau distillée le produit de l'évaporation saline; on ne tarde pas à obtenir des cristaux de sulfate de potasse; on met le tout sur un filtre, et on lave ce sulfate à l'aide d'un peu d'eau distillée. La liqueur filtrée contient de l'acide arsénique, si la matière sur laquelle on opère était arsénicale; il suffit d'introduire cette liqueur dans un appareil de Marsh préalablement essayé et ne donnant point d'arsenic, pour obtenir presqu'à l'instant même des taches *arsénicales, brunes, brillantes*, privées de toute matière organique et de soufre, et parfaitement pures.

Dans le but d'éviter l'emploi d'une grande quantité d'azotate de potasse, et de rendre plus intime le mélange de ce sel avec la matière organique, M. Chevallier a proposé de dissoudre à chaud la matière solide dans de la potasse à l'alcool dissoute dans l'eau, de saturer par l'acide azotique, de laisser déposer une certaine quantité de matière animale, de filtrer, d'évaporer jusqu'à siccité, et d'incinérer le produit dans un creuset de Hesse, à la manière précédente. Ce procédé a été admis par MM. Fordos et Gelis, et réussit bien.

M. Bars le premier avait signalé qu'on pouvait se servir de l'acide sulfurique pour brûler les matières animales. MM. Flandin et Danger publièrent plus tard une méthode qui repose sur cette propriété. Ils traitent la masse organique à essayer par de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'elle soit entièrement carbonisée; cette méthode très recommandable n'exige qu'une petite quantité de réactifs. On sèche la masse, on l'arrose ensuite avec 1/5 ou au plus 1/4 de son poids d'acide sulfurique concentré, et on chauffe le mélange, l'acide dissout la matière organique et la réduit en bouillie; on continue à chauffer jusqu'à ce que la masse ait l'aspect d'un charbon sec. On la traite ensuite par l'acide nitrique ou par l'eau régale; on lave bien avec de l'eau, et après avoir concentré cette dissolution on ajoute de

l'acide sulfurique, et on s'en sert comme de liqueur d'épreuve dans l'appareil qui dégage de l'hydrogène. Ils observent cependant que si la matière organique renferme du sel marin il peut se volatiliser un peu de chloride arsénieux pendant la carbonisation. Pour prévenir cette perte ils ont essayé de faire la carbonisation avec l'acide sulfurique dans une cornue munie de son récipient; en soumettant l'acide passé à la distillation à l'appareil de Marsh ils observèrent des traces d'arsenic, mais toutefois très faibles; quant à la matière carbonisée dans la cornue, qui était le résidu de 100 grammes de chair et 2 milligrammes d'arsenic, elle produisit abondamment de ce métal.

Le procédé de M. Jacquelin, dont j'ai déjà rapporté la seconde partie, consiste, si l'on opère sur la fibre musculaire récente ou des viscères, à les couper et à les broyer dans un mortier de marbre; si l'on expérimente sur des intestins non décomposés, on les coupe également en menus morceaux, puis on les broie encore à sec dans un mortier de marbre, mais avec du sable purifié à l'acide chlorhydrique. On délaie le tout avec de l'eau distillée, de manière à faire un demi-litre; si l'on a pris 100 grammes de matières animales, on soumet ce mélange à l'action d'un courant de chlore prolongé à froid jusqu'à ce que toute la matière animale en suspension ait acquis la blancheur du cæcum : ce qui arrive après plusieurs heures. Alors en bouchant le ballon on laisse réagir jusqu'au lendemain, puis on jette sur un linge fin, lavé à l'eau distillée aiguisée d'acide chlorhydrique. La solution limpide et incolore doit être jaugée, portée à l'ébullition pour chasser l'excès de chlore, et enfin introduite dans l'appareil que j'ai décrit.

M. Devergie se sert des azotates de potasse et de chaux et reprend le produit de l'incinération par l'acide chlorhydrique. M. Pettenkofer a proposé de faire bouillir pendant un certain temps la matière animale avec de la potasse caustique pure et de l'eau distillée, de filtrer à travers un linge et de verser dans le liquide froid de l'acide chlorhydrique jusqu'à cessation de précipité; il filtre alors, concentre la liqueur et la traite par un excès de tannin. Il filtre de nouveau et

traite par l'appareil de Marsh. Pour s'assurer que c'est bien de l'arsenic qui s'est condensé dans le tube, M. Pettenkofer chauffe la portion de ce tube où se trouve l'anneau métallique, en même temps qu'il fait arriver un courant de gaz acide sulfhydrique ; il se forme de suite du sulfure jaune d'arsenic.

MM. Rose, Roloff et Fischer ont également donné des procédés, mais qui ne sont jamais employés. Le docteur Gianelli, de Lucques, a imaginé de faire avaler à des moineaux et à des oiseaux de nid, tantôt des grumeaux de sang, tantôt des fragments de poumons ou de l'urine de lapins, de chiens ou de chevaux, empoisonnés par les préparations arsénicales. Malgré quelques résultats auxquels est arrivé cet expérimentateur, je ne crois pas devoir le suivre dans ses expériences, qui ne reposent sur aucune base solide.

Au milieu de tant de méthodes, si on cherche celle qui offre le plus d'avantages, on reste convaincu que deux procédés, celui de l'azotate de potasse et celui de l'acide sulfurique méritent la préférence.

Le procédé de M. Jacquelin ne réussit qu'avec des matières fraîches, et malgré les modifications de M. Orfila, il est généralement peu employé ; je ne l'ai jamais essayé, mais un de mes amis bien connu par son habileté n'est jamais arrivé, avec ce procédé, à des résultats aussi bons qu'avec les deux autres.

Si l'on veut aller plus loin et faire un choix, on est obligé d'étudier les discussions nombreuses auxquelles se sont livrés leurs auteurs, et on restera fort embarrassé à la vue de deux Académies donnant chacune de son côté la préférence au procédé contraire. J'ai employé ces deux procédés, mais j'ai toujours eu quelque préférence pour la méthode de MM. Flandin et Danger ; elle est d'une exécution plus facile, et si l'on traite avec soin le charbon par l'eau régale, on n'a pas à craindre la présence de l'acide sulfureux signalé par MM. Fordos et Gelis.

Pour éviter les inconvénients reprochés à ces diverses méthodes, j'ai tenté plusieurs expériences, et des différents corps soumis aux essais pour brûler les matières animales, je me suis arrêté à celui-ci

avec l'espoir d'avoir résolu assez bien le problème ; j'ai eu recours à la réaction produite par l'acide sulfurique sur le peroxide de manganèse.

On coupe la matière organique par petits morceaux, on la broie même si l'on peut, puis on la mélange avec une certaine quantité de peroxide de manganèse, on place le tout dans une capsule en porcelaine, on fait sécher la matière sur un feu doux, puis on y ajoute un gramme ou deux d'acide sulfurique pour six ou huit d'oxide (1), on agite afin de n'être pas obligé d'élever la température pour atteindre les parties supérieures. Lorsque la matière est détruite, ce qui demande très peu de temps, on triture dans un mortier le charbon qui se réduit en poudre fine ; on ajoute de l'eau pour s'emparer des composés arsénicaux, on filtre et on met dans l'appareil de Marsh. Si l'on ajoutait trop d'acide sulfurique, le résidu, au lieu d'être noir, serait d'un blanc rougeâtre et pulvérulent. Je craignais, en essayant ce procédé, que le peroxide ne contînt de l'arsenic ; je ne trouvai ce fait mentionné dans aucun ouvrage, et plusieurs oxides traités dans ce but ne m'ont jamais donné de taches par l'appareil de Marsh. Les taches que j'ai obtenues lorsque j'ai agi sur des matières empoisonnées ont offert au plus haut degré les caractères les mieux définis.

Il arrive quelquefois que de l'acide arsénieux en poudre fine se trouve à la surface du canal digestif ; il faut apporter le plus grand soin dans cette recherche, examiner avec une loupe toute la surface de cet organe, mais surtout se mettre en garde contre une erreur arrivée à certains chimistes qui prenaient pour de l'acide arsénieux des globules graisseux et albumineux faciles à distinguer au moyen de quelques réactions simples. Dans le cas où l'expert n'aurait rien trouvé, il faudrait faire bouillir dans une capsule le canal digestif avec de l'eau distillée et quelques centigrammes de potasse à l'alcool. Le décoctum filtré, coagulé par l'alcool serait ensuite soumis à l'action de l'acide sulfhydrique gazeux.

(1) Les proportions du reste varient suivant la quantité de matière animale, l'expérience que je rapporte avait lieu sur la rate et la moitié du rein d'un chien.

Dans le cas où l'individu sur lequel on opère aurait pris du peroxide de fer, il faudrait modifier les procédés. Nous devons à M. Orfila une série d'observations qu'il a publiées dans sa *Toxicologie*, et qui permettent de soulever cette objection.

S'il s'était formé dans le canal digestif une certaine quantité de sulfure par la réaction de l'acide arsénieux en présence de l'acide sulfhydrique, il faudrait traiter ce sulfure à la manière ordinaire.

Tant qu'à la localisation des poisons, nous devons à M. Orfila des observations qui tendent à leur assigner des places privilégiées et que MM. Flandin et Danger ont caractérisés d'une manière bien précise dans ces derniers temps.

En terminant l'histoire de l'acide arsénieux, je fais remarquer qu'il faut apporter le plus grand soin à la pureté des corps que l'on emploie, on doit toujours essayer comparativement les substances employées dans les recherches, et quoi qu'il ait été démontré que les verres ne retenaient jamais d'arsenic, il est nécessaire de les chauffer au rouge avant leur emploi, et de les choisir sans couleur et très clairs.

L'acide arsénique est plus vénéneux encore que l'acide arsénieux, Cependant c'est toujours à ce dernier qu'a recours la malveillance. Dans les recherches médico-légales il faut suivre les mêmes méthodes que j'ai exposées, et se servir des caractères distinctifs que j'ai fait connaître.

Les arsénites et arséniates solubles n'offrant de réactions bien sensibles que par leurs acides rentrent dans le cas de ces derniers. Tant qu'aux autres composés j'ai signalé leurs propriétés dans tant d'occasions que je crois inutile de les rappeler ici.

Si l'on est d'accord sur l'action que produit l'acide arsénieux sur les animaux, il est loin d'en être ainsi de ses effets sur les végétaux. Dans le but de savoir si des plantes arrosées avec des solutions de cet acide continueraient à végéter, j'ai tenté quelques expériences; j'ai choisi deux *roses trémières* en pleine végétation et prêtes à fleurir; j'ai arrosé le terrain qui les entourait d'eau contenant 0,40 d'acide arsénieux par litre; j'ai retourné la terre afin de bien la mouiller, j'ai continué pen-

dant quinze jours à verser sur mes plantes une solution contenant 50 centigrammes d'acide arsénieux; afin de m'assurer que les racines se trouvaient bien au contact du liquide, je les ai découvertes et j'ai entouré leur base d'une éponge sur laquelle je versais mes liqueurs; craignant qu'un contact immédiat et continuel ne troublât mes résultats, j'enlevai l'éponge après quatre jours, mais au lieu de m'arrêter aux proportions indiquées, je les élevai à 5 grammes d'acide pour chaque plante; pour éviter cependant une action trop corrosive et ne pas m'éloigner de mon but, je cessai après trois jours et revins à mes premières doses pendant quatorze jours.

Les plantes pendant ce temps n'ont présenté rien d'anormal; elles ont fleuri, les graines se sont formées, et les plantes étaient couvertes de fleurs et de boutons prêts à s'épanouir, lorsque je les ai enlevées du sol; mais alors j'ai été frappé d'un fait que j'avais déjà remarqué sur une mauve : en découvrant les racines afin d'analyser la terre environnante, je les trouvai couvertes d'une matière blanche que je ne tardai pas à reconnaître au moyen de quelques réactions pour de l'acide arsénieux. Ce phénomène tenait-il à l'observation de M. Dutrochet; à savoir que les racines absorbent seulement l'eau de certaines dissolutions en isolant les matières qu'elles contiennent.

L'analyse seule pouvait me l'apprendre. Voici comment je la disposai: je coupai les racines à leurs colets, je séparai les graines et les feuilles, je réunis les corolles aux boutons, et j'analysai séparément toutes ces parties après avoir brossé avec soin et lavé les racines afin d'enlever l'acide qui se trouvait à leur surface.

J'eus recours à l'habileté de M. Reveil, interne à la pharmacie centrale, pour m'aider dans toutes ces opérations.

Voici le résultat de l'analyse :

Tige, feuilles, fleurs et boutons, graines, pas d'arsenic.

Racines : l'appareil de Marsh donne quelques taches d'arsenic; mais il est facile de s'apercevoir que la matière en est très pauvre.

Solution de la terre environnante : des quantités très grandes d'acide arsénieux.

Cette expérience me conduit à la conclusion formulée déjà par M. Turgioni-Tozzeti dans un mémoire publié dans les *Annales des sciences naturelles*, dans lequel il exclut la possibilité de l'absorption de l'acide arsénieux par les plantes saines et vivantes.

Avant de terminer cette thèse, je ferai connaître deux observations que j'ai recueillies à l'hôpital de la Charité dans le service de M. Gerdy. Je cherchais alors à découvrir quelle était la quantité d'urée que présentait l'urine de certains individus se trouvant dans des conditions pathologiques particulières.

La première est celle d'un jeune homme de vingt et un ans, entré pour un carcinome à l'épaule.

A son arrivée il fut mis à quatre portions.

Deux jours après son entrée, après m'être assuré qu'il mangeait bien les aliments accordés, et qu'il ne les augmentait d'aucune autre substance, je recueillis ses urines, et j'apportai tous mes soins pour ne pas en perdre, et surtout pour les avoir fraîches de manière à ce que l'urée ne fût exposée à aucune décomposition.

Pendant huit jours le poids oscillait entre 2,50 et 3 grammes dans les vingt-quatre heures.

Il fut mis à deux portions ; l'urine se ressentit de cette diminution, et ne donna plus que 1 gramme d'urée ; après six jours il fut mis à la diète. Le premier jour j'eus encore 60 centigrammes d'urée, le lendemain je n'en découvris plus ni les jours suivants; après sept jours le malade fut amputé : allant assez bien le lendemain, il reçut deux bouillons ; son urine ne contenait pas d'urée; à la visite suivante on lui permit deux potages, même résultat; le cinquième jour il mangea un peu de poulet; le sixième il augmenta encore un peu ses aliments; enfin le septième jour, allant toujours vers la guérison, il mangea une portion de poulet, ses deux bouillons et ses deux potages ; l'urée reparut alors ; j'en isolai 50 centigrammes. Le huit et le neuvième jour la dose alla de 75 à 90. Cette quantité se soutint jusqu'au onzième jour ; des accidents graves survenus tout à coup le firent mettre à la

diète ; mais il me fut impossible d'avoir son urine pendant les deux jours qu'il vécut encore.

Une seconde observation me donna à peu près les mêmes résultats. L'urée diminua avec la diminution d'aliments. L'individu fut mis à la diète pendant six jours, l'urée disparut. Cependant, malgré une amputation où il avait perdu beaucoup de sang, malgré l'état de maigreur où il était, l'urée reparut avec l'alimentation.

L'observation de ces deux faits tendrait à établir que :

1° L'urée ne prend naissance que lorsque la nature veut excréter des éléments *non assimilés* dans l'acte de la digestion ;

2° L'urée disparaît toutes les fois que l'alimentation est *nulle* ou *insuffisante*.

Je me proposais de chercher le rapport entre la quantité d'urée rendue par les urines et la quantité d'azote contenue dans les aliments pris par le sujet, lorsque d'autres obligations m'empêchèrent de donner suite à ce travail.

